UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

PRISCILA FRANÇA GUIDINI

**Obtenção e caracterização espectroscópica de vidros
tungstênio fosfato dopados com íons terras-raras**

São Carlos
2018

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

PRISCILA FRANÇA GUIDINI

**Obtenção e caracterização espectroscópica de vidros
tungstênio fosfato dopados com íons terras-raras**

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestra em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo

São Carlos
2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

F947o França Guidini, Priscila
Obtenção e caracterização espectroscópica de vidros
tungstênio fosfato dopados com íons terras-raras /
Priscila França Guidini; orientadora Andrea Simone
Stucchi de Camargo. São Carlos, 2018.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. vidros tungstênio fosfato . 2. íons
terras-raras. 3. UV-VIS-NIR. 4. fotoluminescência. I.
Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **PRISCILA FRANÇA GUIDINI**.

Título da dissertação: "Obtenção e caracterização espectroscópica de vidros tungstênio fosfato dopados com íons terras-raras".

Data da defesa: 19/10/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Assoc. **Andréa Simone Stucchi de Camargo Alvarez Bernardez**
(Orientadora)

(Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

Aprovada

Prof. Associado **Jose Pedro Donoso Gonzalez**

(Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

aprovada

Prof. Dr. **Gael Yves Poirier**

(Universidade Federal de Alfenas/UNIFAL)

aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e
Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Aos meus pais, meu irmão, minha sobrinha e meu noivo com amor, admiração e gratidão pelo apoio incondicional, carinho e compressão durante a elaboração desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Ana e Hamilton pelo incentivo, amor, carinho e paciência durante todos esses anos. À vocês todo o mérito de minhas conquistas e o meu amor incondicional.

Ao meu irmão Junior e minha sobrinha Julia, pelo amor, carinho e alegrias compartilhadas. Á vocês todo o meu amor.

Ao meu noivo Humberto por todo companheirismo, paciência e amor ao longo desses anos. À você meu eterno amor e gratidão.

Á professora e orientadora Dra. Andrea S. S. de Camargo por toda a compreensão, conhecimentos transmitidos e inspiração científica, o meu sincero agradecimento e admiração.

Á Opto Space and Defense pelo incentivo e pelos horários disponibilizados para a realização desse trabalho.

Ao grupo de pesquisa LEMAF e aos colegas de laboratórios.

Á Escola de Engenharia de São Carlos e ao Instituto de Física de São Carlos pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

RESUMO

GUIDINI, P. F. Obtenção e caracterização espectroscópica de vidros tungstênio fosfato dopados com íons terras-raras. 81p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Vidros dopados com íons terras-raras trivalentes TR^{3+} , são materiais importantes devido a suas potenciais aplicações tecnológicas como em dispositivos luminescentes e lasers de estado sólido. Os TR^{3+} possuem níveis de energia eletrônicos que permitem obter emissões desde o ultravioleta até o infravermelho próximo. A classe de vidros tungstênio fosfatos tem sido amplamente estudada devido as suas propriedades incomuns aos vidros fosfato clássicos como, por exemplo, alta estabilidade térmica contra devitrificação, absorção óptica não linear e efeitos fotocrômicos mediante irradiação. Neste trabalho, foram estudados vidros tungstênio fosfato dopados com os íons Nd^{3+} , Tb^{3+} e co-dopados com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} , no sistema composicional $90NaPO_3-10WO_3 + x\%Nd_2O_3$ ($x = 0,25; 0,5; 1; 3$ e 5% em peso em excesso) $90NaPO_3 - 10WO_3 + y\%TbF_3$ ($y = 0,1; 0,5; 1; 3$ e 5 em peso em excesso) $(90-z-k)NaPO_3 - 10WO_3 + z\%Er_2O_3 + k\%Yb_2O_3$ ($z = 0,25; 0,5; e 1$ mol%; $k = 0$ e 2 mol%). As amostras foram obtidas pelo método convencional de fusão e resfriamento e foram caracterizadas por absorção UV-VIS-NIR, fotoluminescência (emissão e excitação), e tempos de vida de estado excitado. Para as amostras dopadas com Nd^{3+} foram observadas emissões intensas em 1060 nm, os tempos de vida do nível emissor $^4F_{3/2}$ foram medidos e a eficiência quântica do sistema foi estimada. As amostras dopadas com Tb^{3+} apresentaram o pico de emissão de maior intensidade em 542 nm, porém para os vidros com baixa concentração de íon dopante, duas transições com intensidades relativas da mesma ordem da transição do verde, correspondentes a emissões em 415 nm e 435 nm, foram observadas e o tempo de vida para estado emissor 5D_4 também foi medido. Os vidros co-dopados com Er^{3+}/Yb^{3+} apresentaram emissões intensas em 522 nm, 545 nm e 658 nm em um processo de conversão ascendente de energia (*upconversion*) que envolve dois fótons. Os tempos de vida do estado emissor $^4I_{13/2}$ do Er^{3+} dessa amostra também foram mensurados.

Palavras-chave: vidros tungstênio fosfato, íons terras-raras, UV-VIS-NIR, fotoluminescência.

ABSTRACT

GUIDINI, P. F. Obtainment and spectroscopic characterization of tungsten phosphate glasses doped with rare earth ions. 81p Dissertation (Master) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Glasses and glass-ceramics doped with trivalent earth-rare ions TR^{3+} , are important materials due to their potential technological applications, such as in luminescent devices and solid-state lasers. These ions have electronic energy levels that allow emissions from ultraviolet to infrared. The tungsten phosphate glass class has been extensively studied due to its unusual properties when compared to the classical phosphate glasses, such as high thermal stability against devitrification, nonlinear optical absorption, photochromic effects under visible irradiation, and efficient emission properties of earth-rare ions. In this work, tungsten phosphate glasses doped with Nd^{3+} and Tb^{3+} ions. and co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} ions, were studied in the compositional system $90NaPO_3-10WO_3 + x\%Nd_2O_3$ ($x = 0.25; 0.5; 1; 3$ e 5% by weight in excess) $90NaPO_3 - 10WO_3 + y\%TbF_3$ ($y = 0.1; 0.5; 1; 3$ e 5 by weight in excess) $(90-z-k)NaPO_3 - 10WO_3 + z\%Er_2O_3 + k\%Yb_2O_3$ ($z = 0.25; 0.5; e 1 \text{ mol}\%$; $k = 0 e 2 \text{ mol}\%$). The samples were obtained by the conventional melt quenching technique and were characterized by UV-VIS-NIR absorption, photoluminescence (emission and excitation), and excited state lifetime values. For samples doped with Nd^{3+} intense emissions were observed at 1060 nm, the lifetimes of the ${}^4F_{3/2}$ emitting level were measured and the quantum efficiency of the system was estimated. The Tb^{3+} doped samples presented the highest intensity emission peak at 542 nm, but for the glasses with low dopant ion concentration, two transitions with relative intensities of the same order of the green transition, corresponding to emissions at 415 nm and 435 nm were detected. The lifetime value of the 5D_4 emitting state was also measured. The Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped glasses exhibited intense emission at 522 nm, 545 nm and 658 nm in an upconversion process involving two photons, the lifetime of the emitting state ${}^4I_{13/2}$ of Er^{3+} were also measured for these samples.

Key words: tungsten phosphate glasses, rare earth ions, UV-VIS-NIR, photoluminescence.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação bidimensional (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 (B) representação da rede do vidro do mesmo material....	24
Figura 2- Mudança de volume durante o resfriamento de um líquido em função da temperatura. Fonte: (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001).....	26
Figura 3- Ilustração de diferentes níveis de degenerescência no caso do íon Er^{3+}	30
Figura 4: Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes	31
Figura 5: Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Nd^{3+} indicando as transições características. Fonte: Adaptada de (HTEIN, L.; FAN, W.; WATEKAR, P.R.; HAN, 2013)...	32
Figura 6: Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Tb^{3+} indicando as transições características. Fonte: (QUEIROZ, 2015)	33
Figura 7: Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Er^{3+} indicando as transições características. Fonte: (DE CAMARGO, 2003)	34
Figura 8: Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Yb^{3+} indicando a transição característica. Fonte: Adaptada de (BONAR et al., 1998)	35
Figura 9: Diagrama de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+}	36
Figura 10: Diagramas esquemáticos de: (a) Absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada. Fonte: Adaptado de (ZÍLIO, 2009)	37
Figura 11: Diagrama esquemático de um sistema atômico de dois níveis.....	38
Figura 12: Fotografia das amostras dopadas com Nd^{3+}	47
Figura 13: Fotografia das amostras dopadas com Tb^{3+}	47
Figura 14: Fotografia das amostras dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+}	47
Figura 15: DRX para amostra de vidro tungstênio fosfato dopadas com 1% em peso em excesso de Nd^{+3}	51
Figura 16: DRX para amostra de vidro tungstênio fosfato dopadas com 5% em peso em excesso de Nd^{+3}	52
Figura 17: Espectro de absorção para as amostras de vidros tungstênio fosfato dopadas com Nd^{3+}	53
Figura 18: Coeficiente de absorção para as amostras de vidros tungstênio fosfato dopadas com Nd^{3+} em função da concentração iônica	53
Figura 19: Espectro de emissão no infravermelho para as amostras de vidros tungstênio fosfato dopadas com Nd^{3+} . Os espectros estão normalizados em relação a banda em 1060 nm.	54
Figura 20: Espectro de excitação para as amostras de vidros tungstênio fosfato dopada com Nd^{3+} . Os espectros estão normalizados pela banda em 585 nm	55

Figura 21: Curvas de decaimento da emissão do Nd^{3+} : ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) a 1060 nm com excitação de 580 nm para as amostras dopadas com Nd^{3+}	56
Figura 22: Ajuste da supressão da luminescência (decréscimo dos tempos de vida de estado excitado) em função da concentração de Nd^{3+}	57
Figura 23- Espectro de absorção representativo para a amostras de vidro tungstênio fosfato dopadas com 1% em peso em excesso de Tb^{3+}	60
Figura 24: Espectro de emissão para o grupo de amostras de vidro tungstênio fosfato dopadas com Tb^{3+}	61
Figura 25- Espectro de Excitação para o grupo de amostras de vidro tungstênio fosfato dopadas com Tb^{3+}	61
Figura 26: Curvas de decaimento da emissão Tb^{3+} : ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$) a 545 nm com excitação de 375 nm para as amostras dopadas com Tb^{3+}	63
Figura 27- Espectro de absorção para o grupo de as amostras de vidro tungstênio fosfato co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	65
Figura 28- Espectro de emissão na região do visível para a amostra de vidro tungstênio fosfato co-dopada com Er^{3+} e Yb^{3+} com potência de excitação laser em 980 nm.	66
Figura 29- Espectros de emissão na região do visível para a amostra de vidro tungstênio fosfato dopado com 1Er/2Yb com diferentes potencias de excitação laser em 980 nm.	67
Figura 30- Dependência logarítmica da intensidade das bandas centradas em 522, 545, 658 nm como função da dependência logarítmica da potência de excitação.	67
Figura 31- Diagrama parcial de nível de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} e os mecanismos envolvidos na.....	69
Figura 32- Espectro de emissão na região do Infravermelho para as amostras (a) co-dopada com Er^{3+} e Yb^{3+} (b) amostra com 1Er ³⁺ /2Yb ³⁺ e 1Er ³⁺ /0Yb ³⁺ com potência de excitação laser em 980 nm.	72
Figura 33- Decaimento de luminescência para as amostras co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Períodos e regiões de importante desenvolvimento de técnicas de fabricação vítrea	23
Tabela 2: número atômico e configuração eletrônica dos íons terras-raras estudados	29
Tabela 3: Precursores utilizados na síntese das amostras	46
Tabela 4: Tempos de vida para as amostras dopadas com Nd^{3+}	56
Tabela 5- Comparação entre o tempo de vida das amostras estudadas nesse trabalho ($90\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3 + Y\%\text{Nd}_2\text{O}_3$) e amostra da literatura $(100-x)(0.8\text{TeO}_2+0.2\text{WO}_3)x\text{Nd}_2\text{O}_3$	57
Tabela 6- Força de oscilador experimental e calculada para as amostras de Nd^{3+}	58
Tabela 7- Parâmetros de Judd-Ofelt	58
Tabela 8- Comparação dos parâmetros de Judd-Ofelt para os vidros em estudo com a literatura.....	59
Tabela 9: Tempo de vida para as amostras dopadas com Tb^{3+}	63
Tabela 10- Tempo de vida das amostras de vidro $90\text{Na}_2\text{HPO}_3-10\text{WO}_3+y\%\text{TbF}_3$ e $60\text{P}_2\text{O}_5-15\text{ZnO}-5\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{BaO}-10\text{PbO}-\phi\text{Tb}_2\text{O}_3$	64
Tabela 11- Tempo de vida das amostras de vidro $90\text{NaPO}_3-10\text{WO}_3+y\%\text{TbF}_3$ e $(60-\sigma\text{P}_2\text{O}_5)-20\text{ZnO}-20\text{PbO}-\sigma\text{Tb}_2\text{O}_3$	65
Tabela 12- Tempo de vida para as amostras co-doadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	73

SUMÁRIO

1.	APRESENTAÇÃO.....	21
2.	INTRODUÇÃO	23
2.1	Vidros	23
2.1.1	Definição.....	23
2.1.2	Formação vítrea.....	25
2.1.3	Vidros de tungstênio fosfato	27
2.2	Íons Terras-Raras.....	29
2.2.1	Neodímio	32
2.2.2	Térbio	33
2.2.3	Érbio	33
2.2.4	Itérbio	34
2.3	Interação da radiação com a matéria	36
2.4	Teoria de Judd-Ofelt.....	39
2.5	Conversão Ascendente de Energia ou <i>Upconversion</i>	44
3.	METODOLOGIA.....	45
3.1	Síntese dos vidros.....	45
3.2	Caracterização óptica e espectroscópica	47
4.	OBJETIVOS	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1	Amostras dopadas com Nd^{3+}	51
5.2	Amostras dopadas com Tb^{3+}	59
5.3	Amostras co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	65
6.	CONCLUSÃO	75

1. APRESENTAÇÃO

Este trabalho é dedicado ao estudo de matrizes vítreas tungstênio fosfato dopadas com os íons terras-raras Nd^{3+} , Tb^{3+} e co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. A motivação para a realização desse estudo advém da importância tecnológica e promissora desses materiais. Atualmente, tais matrizes têm sido empregadas em inúmeros dispositivos tecnológicos com aplicações cotidianas. Entre essas novas tecnologias, pode-se citar dispositivos luminescentes e lasers de estado sólido, utilizados em diversas áreas como comunicação óptica, radar, dispositivos militares e instrumentação médica.

Entre os lasers de estado sólido mais importantes, destacam-se aqueles baseados em cristais e vidros dopados com íons terras raras trivalentes. Estes íons apresentam altas seções de choque de emissão, em vários comprimentos de onda nas regiões do infravermelho e do visível, que correspondem a transições discretas entre os níveis da subcamada 4f, semipreenchida. Entre eles, o íon Nd^{3+} é o mais estudado, por constituir um sistema laser ideal de quatro níveis que resulta em limiares de potência mais baixos para a ação laser (IGA, 1994), tanto que o cristal laser mais conhecido atualmente é o de cristal de YAG: Nd^{3+} (yttrium aluminum garnet) (BRAUNSTEIN, 1982). Vários cristais dopados com Nd^{3+} são apontados como candidatos a meio ativo, mas poucos lasers desse tipo estão disponíveis comercialmente. Alternativamente, vidros dopados com Nd^{3+} também são bastante estudados, e oferecem as vantagens de serem mais baratos e de fácil obtenção. O primeiro laser de vidro foi desenvolvido a partir de uma fibra de sílica dopada com Nd^{3+} , por Elias Snitzer em 1961 (SNITZER, 1961).

Alguns dispositivos luminescentes têm sido utilizados como alternativas para as lâmpadas incandescentes e fluorescentes em iluminação. Como exemplo desses dispositivos, o LED é muito interessante do ponto de vista dos benefícios ambientais, pois seu consumo de energia e material de descarte é consideravelmente inferior às lâmpadas convencionais. Além disso, o LED é produzido com materiais atóxicos, o que faz com que possa ser descartado sem a necessidade de uma destinação especial (T. S., SANTOS M. C., BATISTA S.A., POZZA L.S., 2015), diferentemente das lâmpadas fluorescentes que contém mercúrio. O íon Tb^{3+} apresenta intensa emissão na região espectral do verde e quando associado a dispositivos luminescentes de emissão primária (vermelha, verde, azul) possibilita o

desenvolvimento de dispositivos de luz branca (*White-LEDs*), que podem atuar como alternativas para as lâmpadas incandescentes e fluorescentes (QUEIROZ et al., 2015).

Para a região do infravermelho, o íon Er^{3+} atua como emissor de diversos dispositivos tecnológicos. Este possui intensa emissão em 1550 nm com perdas mínimas em fibras ópticas de sílica (MEARS, 1987), e por esta razão esse comprimento de onda é utilizado em telecomunicações. O íon Er^{3+} é um dos íons de terras raras mais adequados para processos de conversão ascendente de energia (*upconversion*) devido à sua estrutura de níveis de energia (MAHESHVARAN et al., 2015).

Nas últimas décadas, os vidros co-copados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram intensamente investigados devido a perspectivas promissoras para o desenvolvimento de amplificadores ópticos e lasers (MARTÍN; MARTÍN; HARO-GONZÁLEZ, 2011). A grande seção de choque de absorção dos íons Yb^{3+} em 980 nm faz com esse íon atue como um excelente sensibilizador para o íon Er^{3+} . Quando os íons Yb^{3+} são bombeados por laser diodo, de alta potência e baixo custo, a energia absorvida é rapidamente transferida para os íons Er^{3+} devido ao pequeno intervalo de energia entre estados excitados (QUEIROZ, 2014).

Diante do exposto, nesse trabalho dedicou-se a preparação e ao estudo das características espectroscópicas de vidros tungstênio fosfato dopados com íons terras raras, nos sistemas composicionais $90\text{NaPO}_3\text{-}10\text{WO}_3 + x\%\text{Nd}_2\text{O}_3$ ($x = 0,25; 0,5; 1; 3$ e 5% em peso em excesso); $90\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3 + y\%\text{TbF}_3$ ($y = 0,1; 0,5; 1; 3$ e 5 em peso em excesso) e $(90\text{-}z\text{-}k)\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3 + z\%\text{Er}_2\text{O}_3 + k\% \text{Yb}_2\text{O}_3$ ($z = 0,25; 0,5; \text{e } 1 \text{ mol\%}; k = 0 \text{ e } 2 \text{ mol\%}$), visando avaliar o desempenho desses diferentes tipos de vidros quanto as emissões características de interesse tecnológico.

2. INTRODUÇÃO

2.1 Vidros

2.1.1 Definição

O vidro é um material de sumaria importância, dado a sua aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas. Algumas características desse material podem ser destacadas como: facilidade de fabricação, propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e durabilidade química (HYNES; JONSON, 1997). Do *vitrium*, o vidro é também um dos materiais mais antigos conhecido pelo homem. Porém, o mesmo nem sempre foi fabricado. Os chamados vidros naturais (*obsidian* e *tekitites*) podem ser formados por rochas fundidas a altas temperaturas e solidificadas rapidamente, como ocorre, por exemplo, em erupções vulcânicas. Tendo sido descoberto pelos humanos na Idade da Pedra, o vidro tornou-se progressivamente um material importante (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001).

Como a maioria dos materiais ditos antigos, o surgimento do vidro é incerto. Porém dada a sua importância, esse material desempenhou papel importante no surgimento da civilização. A tabela 1 abaixo resume algumas das principais épocas do contexto histórico do vidro: (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001).

Tabela 1: Períodos e regiões de importante desenvolvimento de técnicas de fabricação vítrea

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a.C.	Síria?	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios
7000 a.C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos
3000 a.C.	Egito	Fabricação das peças de joalheria e vasos
1000 a.C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas
669-626 a.C.	Assíria	Fabricação de vidros encontrados nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor
200	Babilônia e Sidon	Técnicas de sopragem de vidro
1000-1100	Alemanha e França	Técnicas de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo- antimônio: espelhos
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies

Fonte: (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001)

A definição de vidro foi sendo modificada ao longo dos anos, conforme foram evoluindo os estudos com relação ao tema. Inicialmente, as definições de vidro basearam-se no conceito de viscosidade dos sólidos uma vez que esses materiais eram preparados unicamente por fusão e resfriamento. Com base nesse conceito, definiu-se vidro como um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal (ou fundido), o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido. De acordo com esta definição, pode-se dizer que o vidro é um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001).

Em 1932, Zachariasen propôs que os vidros são sólidos essencialmente não cristalinos (ou amorfos), podendo ser caracterizado por uma célula unitária infinitamente grande contendo um número infinito de átomos, formando uma rede tridimensional estendida, de modo que a presença ou ausência de periodicidade e simetria na rede distinguem um cristal de um vidro (ZACHARIASEN, 1932).

Figura 1: Representação bidimensional (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 (B) representação da rede do vidro do mesmo material.

Fonte: (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001)

A partir dessa proposta, Shelby (1997), na tentativa de unificar as definições, formulou a descrição mais aceita atualmente:

“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea” (SHELBY, 1997).

Em 2017, Zanotto e Mauro propuseram que “vidro é um estado fora de equilíbrio e não cristalino da matéria condensada que apresenta transição vítrea”. A estrutura do vidro é similar aos líquidos super-resfriados (*supercooled liquids*) e apresenta a característica de relaxar espontaneamente para o estado super-resfriado. E em último estágio, no limite de tempo infinito, cristaliza (ZANOTTO; MAURO, 2017).

2.1.2 Formação vítrea

Os vidros convencionais são produzidos tradicionalmente através do método de fusão e resfriamento rápido. Sendo essa última condição necessária para garantir o caráter amorfo do vidro.

Ao ser resfriado abaixo de sua temperatura de líquido (T_L), a composição que dará origem ao vidro atravessa uma região de equilíbrio metaestável, que é caracterizado por uma situação de equilíbrio termodinâmico incipiente, o qual pode ceder frente a pequenas perturbações podendo, por exemplo, cristalizar-se. Se a cristalização não ocorrer, o líquido permanecerá no estado de equilíbrio metaestável, abaixo de T_L . Conforme a temperatura diminui, a mobilidade, em nível atômico, dentro do líquido, torna-se bastante reduzida e os átomos fixam-se em suas posições. Tal fenômeno ocorre em uma faixa de temperaturas denominada transição vítrea (T_g) (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001).

Por definição, T_g é o intervalo de temperaturas em que tem início a chamada relaxação estrutural por aquecimento, quando algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão verificado até então. A relaxação estrutural ocorre em consequência do desimpedimento dos movimentos das cadeias umas em relação às outras (movimento translacional) (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001).

Para se produzir um vidro a partir de precursores fundidos, deve-se haver o processo de homogeneização dos mesmos acima de T_L , e o resfriamento abaixo de T_g . A velocidade de

resfriamento deve ser elevada para que não se forme uma quantidade significativa de cristais, uma vez que o vidro completamente amorfo é uma situação ideal. A velocidade de resfriamento necessária depende das cinéticas de nucleação e crescimento (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001).

A Figura 2 representa o volume de um líquido durante o resfriamento. Nela pode-se observar o comportamento cinético de formação de um sólido a partir de um líquido.

Figura 2- Mudança de volume durante o resfriamento de um líquido em função da temperatura.
Fonte: (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001)

Algumas substâncias apresentam maior facilidade de se apresentarem em estado vítreo. Para explicar esse fenômeno duas abordagens diferentes governam o estabelecimento de diversas teorias. A primeira abordagem analisa a capacidade de formação vítrea a partir das características químicas e estruturais dos formadores clássicos, essas abordagens podem ser denominadas como teorias estruturais. A outra abordagem, voltou-se para a formação vítrea como sendo a capacidade de todo e qualquer material, desde de que haja condições adequadas, de evitar a cristalização (teorias cinéticas) (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001).

As teorias estruturais analisam as unidades formadoras dos vidros, como pequenas variações em ângulos e comprimentos das ligações químicas. Quando se atribui a um vidro o caráter não cristalino, implica-se que o material não apresenta um ordenamento periódico a médias e longas distâncias, apresentando um ordenamento a curtas distâncias, que

pressupõe a existência de uma unidade formadora bem definida, porém essas unidades não estão dispostas da mesma maneira na cadeia. Desse modo, a capacidade de uma substância incorporar pequenas variações em ângulo e em distância, em uma situação de alta viscosidade (o suficiente para que as unidades não se ordenem em um arranjo cristalino) está diretamente ligado à facilidade de formação vítrea (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001)(GUPTA, 1996).

Por sua vez a habilidade para formação vítrea, do ponto de vista da teoria cinética, pode ser entendida como uma medida da relutância do sistema em sofrer cristalização durante o resfriamento do fundido. Desse modo, a formação do vidro pode ser considerada em termos de uma competição entre as velocidades de cristalização e resfriamento. O termo cristalização se refere a dois processos: nucleação e crescimento. A etapa de nucleação é importante uma vez que se não houver núcleos presentes jamais ocorrerá a cristalização. Por sua vez, o impedimento do crescimento pode acarretar a existência de núcleos com tamanhos muito reduzidos, sendo imperceptível, o que em termos práticos faz com que o material continue a ser considerado um vidro. Neste caso, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento determinam a formação do vidro (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001).

A viscosidade dos fundidos é fator importante da formação vítrea. A cristalização será fortemente impedida se o fundido apresentar uma viscosidade alta na temperatura de fusão. E entre outros fatores que favorecem a formação dos vidros, merecem destaque os altos valores da razão $\frac{T_g}{T_L}$ (Figura 2). Considerando formação de um vidro e o resfriamento a partir de T_L até T_g , valores grandes de $\frac{T_g}{T_L}$ são indicativos de que uma composição pode formar vidro com facilidade, uma vez que se $\frac{T_g}{T_L}$ é grande, o intervalo entre a T_g e T_L é pequeno e a perda da cadeia ocorre com bastante rapidez, favorecendo assim a formação vítrea (ALVES, O. L. ; GIMENEZ, 2001).

2.1.3 Vidros de tungstênio fosfato

Os vidros fosfatos constituem uma classe especial de vidros com características específicas interessantes como alto coeficiente de expansão térmica, menor viscosidade

líquida e menor temperatura de amolecimento do que os vidros silicatos comuns. Outra propriedade de interesse é a capacidade de incorporar grande quantidade de metais alcalinos, lantanídeos e metais de transição como o tungstênio na forma de óxidos (BAPTISTA, 2008).

Vidros de tungstênio fosfato têm sido extensivamente estudados nos últimos anos devido as suas propriedades incomuns aos vidros fosfato clássicos como, por exemplo, alta estabilidade térmica contra devitrificação, absorção óptica não linear, efeitos fotocromicos sob irradiação visível e propriedades eficientes de emissão de íons de terras-raras (DOUSTI; POIRIER; DE CAMARGO 2015).

A incorporação do óxido de tungstênio resulta progressivamente em uma maior polimerização e conectividade relacionadas com a inserção de unidades WO_6 entre as unidades tetraédricas de PO_4 , com ligações cruzadas nas cadeias de fosfato. Essa estrutura de vidro altamente conectada exibe alta viscosidade perto da temperatura de fusão, impedindo eventos de cristalização. Por essas razões, vidros de tungstênio fosfato são potenciais hospedeiros para íons metálicos e íons terras-raras emissivos (DE ARAUJO et al., 2006).

Além disso, vidros de tungstênio-sódio-fosfato baseados no sistema binário $NaPO_3$ - WO_3 são conhecidos pela sua boa capacidade de formação vítrea e alta estabilidade térmica contra devitrificação devido ao comportamento intermediário de octaedros de tungstênio dentro da rede de metafosfatos (DOUSTI; POIRIER; DE CAMARGO, 2015).

Dos materiais fotocromicos estudados até o momento, o WO_3 surgiu como um dos candidatos mais estudados. A eficiência fotocromática de um material pode ser aumentada por uma combinação de WO_3 com outros materiais orgânicos ou inorgânicos como íons terras-raras. Muitos fatores podem influenciar o comportamento fotocromico de um elemento, como o tratamento térmico, presença de íons dopantes ou a água adsorvida. Materiais fotocromicos têm atraído atenção considerável devido às suas muitas aplicações potenciais, como, dispositivos de imagem e janelas inteligentes (WANG et al., 2018)

Os vidros de tungstênio fosfato dopados com íons terras raras Nd^{3+} , Tb^{3+} e co-dopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} apresentam emissões de maior interesse tecnológico centradas em 542 nm (Tb^{3+}) (QUEIROZ et al., 2015), 1060 nm (Nd^{3+}) (COSTA et al., 2015) (SK. NAYAB et al., 2017), 670, 550 e 1550 nm (Er^{3+}/Yb^{3+}) (BOMFIM et al., 2008)(MAHESHVARAN et al., 2015)

respectivamente, como será descrito posteriormente.

2.2 Íons Terras-Raras

Os terras-raras são representados por dezessete elementos da tabela periódica, sendo quinze com números atômicos entre 57 a 71, isto é, a série do Lantânio ao Lutécio, mais os elementos Escândio e Ítrio (N. G, CONNELLY; T., DAMHUS; R. M., 2005). A denominação terra-rara, não se deve a dificuldade de obtenção de tais elementos, uma vez que eles são relativamente abundantes na crosta terrestre, mas sim da dificuldade de separá-los dos minerais que os contém (CHEN, 2011).

Os terras-raras formam cátions trivalentes, porém eles também podem apresentar estados de oxidação bivalentes e tetravalentes, sendo que estes íons normalmente são menos estáveis que os trivalentes. Esses elementos são caracterizados por possuírem uma configuração eletrônica do tipo $[\text{Xe}]4f^N6s^2$, com N assumindo valores de 3 a 14 (DE CAMARGO, 2003).

Uma propriedade importante desses íons é que a maioria deles possui a camada 4f incompleta e à medida que o número de elétrons aumenta na configuração, a carga nuclear efetiva também aumenta ocorrendo uma blindagem imperfeita dos elétrons 4f por eles mesmos. Devido a isso há uma maior atração dos elétrons pelo núcleo, diminuindo a extensão radial da camada 4f. Este efeito é conhecido como contração lantanídica e provoca uma redução do raio iônico à medida que o número atômico aumenta (DE CAMARGO, 2003). A Tabela 2 apresenta a configuração eletrônica dos íons terras-raras estudados nesse trabalho:

Tabela 2: número atômico e configuração eletrônica dos íons terras-raras estudados

Elemento	Número atômico	Configuração eletrônica
Nd	60	$[\text{Xe}] 4f^3$
Tb	65	$[\text{Xe}] 4f^8$
Er	68	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
Yb	70	$[\text{Xe}] 4f^{13}$

A notação espectroscópica é usada para identificar os níveis de energia permitidos

para os elétrons da camada 4f dos íons terra-rara. Cada nível de energia é simbolizado por $(2S+1) L_J$, onde $(2S+1)$ é a multiplicidade dos níveis de energia de acordo com as possíveis orientações do spin resultante S ; L é o número quântico orbital, cujo valor deve ser um número inteiro associado a uma letra maiúscula S,P,D,F,G, etc. respectivamente e J é o momento angular total ($J = L + S$) (DIEKE; CROSSWHITE, 1963). Como exemplo, a decomposição de um nível 4f em vários níveis nos íons de érbio, está ilustrado na Figura 3.

Figura 3- Ilustração de diferentes níveis de degenerescência no caso do íon Er^{3+} .

Fonte: (DIEKE; CROSSWHITE, 1963)

A camada 4f por sua vez, é blindada pelos orbitais mais externos 5s e 5p cujas funções de onda apresentam maior extensão radial que os orbitais 4f. Dessa forma, os elétrons da camada 4f sofrem pouca interação com o campo ligante ao redor do íon terra-rara (DE CAMARGO, 2003) e as linhas espectrais são bastante estreitas nos materiais dopados com íons terras-raras. Além disso, esses possuem um grande número de níveis eletrônicos, que podem proporcionar emissões desde o ultravioleta até o infravermelho, sendo que muitas ocorrem na região do visível. A Figura 4, apresenta os diagramas dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes (BLASSE ; GRABMAIER, 1994).

Figura 4: Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes
 Fonte: (BLASSE; GRABMAIER, 1994)

As propriedades espectrais são importantes para a caracterização dos materiais dopados com terras-raras. De acordo com a mecânica quântica, as transições intraconfiguracionais f-f são proibidas por paridade. Contudo, essas transições são observadas com relativa intensidade nos íons terras-raras. Para explicar esse fenômeno Judd

(JUDD, 1962) e Ofelt (OFELT, 1962) propuseram um formalismo, que descreve as transições observadas via dipolo elétrico forçado para configurações do tipo $4f^N-5d$ através da determinação e uso de parâmetro fenomenológicos como descrito em (DE CAMARGO, 2003).

Como citado anteriormente, nesse trabalho são estudados quatro íons terras raras como dopantes na matriz de tungstênio fosfato, os íons Térbio (Tb^{3+}), Neodímio (Nd^{3+}), Érbio (Er^{3+}) e Itérbio (Yb^{3+}). A seguir apresenta-se as principais características desses íons.

2.2.1 Neodímio

O neodímio possui número atômico 60 e sua configuração eletrônica para o átomo neutro é dada por $[Xe] 4f^4 6s^2$. Normalmente, é encontrado no estado de oxidação trivalente com a configuração $4f^3$ e apresenta uma grande variedade de níveis de energia como mostrado na Figura 5.

O Nd^{3+} apresenta uma emissão característica em torno de 1060 nm, que é interessante para aplicação em lasers de estado sólido, utilizados em diversas áreas como comunicação óptica, radar e instrumentação médica (DE CAMARGO, 2003).

Figura 5: Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Nd^{3+} indicando as transições características.

Fonte: Adaptada de (HTEIN, L.; FAN, W.; WATEKAR, P.R.; HAN, 2013)

2.2.2 Trbio

O trbio possui nmero atmico 65 e sua configurao eletrnica para o tomo neutro dada por [Xe] 4f⁹6s². Normalmente, encontrado no estado de oxidao trivalente com a configurao 4f⁸ e apresenta uma grande variedade de nveis de energia, como mostrado na Figura 6.

O Tb³⁺ apresenta intensa emisso na regio espectral do verde (transio ⁵D₄ → ⁷F₆) que interessante para o desenvolvimento de dispositivos luminescentes, oferecendo uma alternativa s lmpadas incandescentes e fluorescentes, quando combinado a outros dispositivos luminescentes de emisso primria (vermelha, verde, azul) para a obteno de luz branca (*White-LEDs*), e apresentando diversas vantagens quanto s questes de segurana ambiental e consumo de energia (QUEIROZ; BOTELHO; GONALVES; REZA; DE CAMARGO, 2015). Em sistemas com baixa energia de fons, so observadas tambm emisses no azul oriundas do estado excitado ⁵D₃ (BLASSE ; GRABMAIER, 1994).

Figura 6: Diagrama parcial dos nveis de energia do on Tb³⁺ indicando as transies caractersticas.
Fonte: (QUEIROZ, 2015)

2.2.3 rbio

O rbio possui nmero atmico 68 e sua configurao eletrnica para o tomo neutro dada por [Xe] 4f¹²6s². Normalmente, encontrado no estado de oxidao trivalente com a

configuração $4f^{11}$ e apresenta uma grande variedade de níveis de energia como mostrado na Figura 7 (IVANOVA; MAN; POVOLOTSKIY, 2005).

Figura 7: Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Er^{3+} indicando as transições características.
Fonte: (DE CAMARGO, 2003)

O íon Er^{3+} tem sido amplamente estudado devido a sua importância em telecomunicações (1550 nm) e também devido as emissões intensas na região do verde e vermelho obtidas por processo de conversão ascendente de energia. Todas essas transições podem ser eficientemente bombeadas por lasers de alta potência e baixo custo (QUEIROZ, 2014).

2.2.4 Itérbio

O itérbio possui número atômico 70 e sua configuração eletrônica para o átomo neutro é dada por $[\text{Xe}] 4f^{14}6s^2$. Normalmente, é encontrado no estado de oxidação trivalente com a configuração $4f^{13}$ e apresenta dois estados eletrônicos (com suas degenerescências) associados à camada 4f como mostrado na Figura 8. (BONAR et al., 1998)

Figura 8: Diagrama parcial dos níveis de energia do íon Yb^{3+} indicando a transição característica.
Fonte: Adaptada de (BONAR et al., 1998)

Devido a simples configuração eletrônica (de dois níveis) que o íon Yb^{3+} apresenta e devido ao fato dele apresentar seção de choque de absorção significativamente mais alta que o Érbio em 980 nm, ele é frequentemente utilizado como sensibilizador da energia de excitação, com posterior transferência para o íon érbio e para outros íons terras-raras em amostras co-dopadas (QUEIROZ et al., 2015).

Para amostras co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com excitação em 980 nm a energia pode ser rapidamente transferida do íon Yb^{3+} para o Er^{3+} , devido à pequena diferença de energia entre os estados excitados $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) e $^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}) (NANDI; SRINIVASAN; JOSE, 2009). Como os raios iônicos dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} são similares, estes íons devem ocupar o mesmo sítio de simetria em matrizes vítreas, facilitando a transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ (PETIT et al., 2002). O diagrama de níveis de energia $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ está apresentado na Figura 9.

Figura 9: Diagrama de níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} .
Fonte: Adaptada de (QUEIROZ, 2014)

2.3 Interação da radiação com a matéria

Albert Einstein, em um artigo publicado em 1917, estabeleceu a existência de dois tipos de emissão: espontânea e estimulada. Nesse artigo, foram estabelecidos os processos de interação entre um átomo com dois níveis de energia, e um quantum de radiação (ZÍLIO, 2009).

Considerando que um átomo ou molécula esteja em um estado excitado com energia maior que a do estado fundamental, ele pode decair espontaneamente para um nível de energia mais baixo, sem nenhum estímulo externo. Quando isso ocorre há a liberação de fóton com energia igual a diferença de energia dos dois níveis e a frequência é dada pela relação de Einstein: $\Delta E = h\nu$ onde h é a constante de Planck. Os átomos excitados possuem um tempo característico de emissão espontânea, que é o tempo médio que eles permanecem no estado excitado antes de decaírem para um nível de energia mais baixo (ZÍLIO, 2009).

Porém, se um átomo no estado excitado interage com um fóton com a mesma energia de transição que ocorreria espontaneamente, o átomo pode ser estimulado a voltar

ao estado de mais baixa energia e simultaneamente emitir um fóton com a mesma energia da transição e mesma direção do fóton incidente.

Desse modo, um único fóton que interage com um átomo no estado excitado pode resultar em dois fótons. A emissão estimulada terá a mesma frequência da luz incidente e será coerente (em fase), resultando na amplificação da intensidade da onda de luz original (ZÍLIO, 2009).

A Figura 10 ilustra a absorção (a), emissão espontânea (b) e estimulada (c) com duas ondas coerentes resultantes.

Figura 10: Diagramas esquemáticos de: (a) Absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada. Fonte: Adaptado de (ZÍLIO, 2009)

Em seu artigo Einstein, analisou a interação de um conjunto de átomos idênticos com um campo de radiação com energia variável nas vizinhanças da frequência de transição. Ele propôs então, dois processos estimulados, dependentes da densidade de energia, segundo as equações abaixo (ZÍLIO, 2009):

$$W_{21} = B_{21}\rho(\nu) \quad \text{Equação 1}$$

$$W_{12} = B_{12}\rho(\nu) \quad \text{Equação 2}$$

Onde W_{ij} é a taxa de transição e B_{ij} são as constantes a serem determinadas (ZÍLIO, 2009). De acordo com a Figura 11, o átomo está em equilíbrio com o campo de radiação (estado estacionário), quando o número de transições de $1 \rightarrow 2$ for igual $2 \rightarrow 1$.

Figura 11: Diagrama esquemático de um sistema atômico de dois níveis.
Fonte: Adaptado de (ZÍLIO, 2009)

Desse modo, tem-se que:

$$N_1 B_{12} \rho(\nu) = N_2 \rho(\nu) + A \quad \text{Equação 3}$$

Onde A é a taxa de transições espontâneas e N_i a população do nível i . Para determinar os coeficientes A e B_{ij} , supõe-se que o campo de radiação, tem como origem a emissão do corpo negro, cuja densidade de energia é dada pela fórmula de Planck (ZÍLIO, 2009):

$$\rho(\nu) = \left(\frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \right) (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^{-1} h\nu \quad \text{Equação 4}$$

Onde a primeira fração representa a densidade de modos para a radiação isotrópica de frequência ν , a segunda fração o número de ocupação destes modos e o termo $h\nu$ é a energia por fóton. Substituindo a Equação 4 na 3 temos (ZÍLIO, 2009):

$$N_1 B_{12} \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1} = N_2 \left[B_{12} \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^{-1} + A \right] \quad \text{Equação 5}$$

Como os átomos estão em equilíbrio térmico, a razão entre as populações dos níveis 1 e 2 é dada pela fórmula de Boltzmann (ZÍLIO, 2009):

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad \text{Equação 6}$$

Onde g_i é a degenerescência do i -ésimo nível. Substituindo na Equação 6 e

rearranjando os termos obtém-se (ZÍLIO, 2009):

$$\frac{g_1}{g_2} \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} B_{12} - A = \left(\frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} B_{12} - A \right) e^{\frac{h\nu}{kT}} \quad \text{Equação 7}$$

A equação 7 será válida para qualquer temperatura se (ZÍLIO, 2009):

$$\frac{A}{B_{21}} = \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} \quad \text{Equação 8}$$

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = \frac{g_1}{g_2} \quad \text{Equação 9}$$

Em um sistema atômico de dois níveis isolados a taxa de decaimento A é o inverso do tempo de vida espontâneo, $A=1/\tau_{esp}$, usando $\nu = \frac{c}{\lambda}$, tem-se (ZÍLIO, 2009).

$$B_{21} = \frac{g_1}{g_2} B_{12} = \left(\frac{c}{n} \right)^2 \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 h\nu \tau_{esp}} \quad \text{Equação 10}$$

2.4 Teoria de Judd-Ofelt

Em 1962 Judd (JUDD, 1962) e Ofelt (OFELT, 1962), trabalhando independentemente, desenvolveram trabalhos que constituem a base da teoria fenomenológica que leva o nome dos dois pesquisadores. De acordo com a teoria de Judd – Ofelt as altas intensidades das linhas espectrais dos íons terras-raras devem-se ao mecanismo de dipolo-forçado que ocorre devido as misturas das configurações $4f^{n-1}5d$ e $4f^n$. Esse mecanismo implica na relaxação das regras de seleção de Laporte, uma vez que as funções de onda deixam de ter paridade bem definida (DE CAMARGO, 2003).

Na aplicação da teoria algumas considerações foram feitas:

1. Os íons terras-raras estão distribuídos aleatoriamente na rede;
2. As componentes com paridades ímpares do campo cristalino são as responsáveis pela mistura dos estados 4f e 5d do íon terra-rara;

3. A diferença de energia intraconfiguracionais são menores que a diferença de energia interconfiguracionais;
4. Os subníveis M_j do estado fundamental são indistinguíveis e igualmente populados.

Considerando um íon terra-rara inserido em uma matriz, o campo ligante ao redor desses íons pode ser descrito em termos de uma série de harmônicos esféricos, como descrito pela Equação 11 (DE CAMARGO, 2003):

$$V_{cc} = \sum_{t,p} A_{t,p} \sum_i r_i^t (C_p^t)_i \quad \text{Equação 11}$$

Onde $A_{t,p}$ é o parâmetro de campo ligante, r_i^t é coordenada radial de cada elétron i e C_p^t são as componentes de tensores na forma de harmônicos esféricos, denominados operadores de Racah (RACAH, 1943).

O potencial descrito pela Equação 11 pode ser separado em componentes com paridades pares e ímpares. As componentes com paridades ímpares são as responsáveis pela mistura dos estados $4f$ e $5d$ do íon terra rara, enquanto as componentes com paridade par são as responsáveis pela degenerescência correspondente aos níveis de energia do íon. Desse modo podemos escrever o potencial como:

$$V_{cc} = V_{par} + V_{impar} \quad \text{Equação 12}$$

Várias aproximações foram realizadas no desenvolvimento dessa teoria. Uma das aproximações consiste em considerar que as configurações excitadas de paridades opostas (como a $4f^{n-1}5d$) e a configuração $4f^n$ são degeneradas com um valor médio de energia de separação que é aproximadamente a diferença entre os baricentros das configurações. Outras aproximações consideram que os outros níveis M_j do estado fundamental são igualmente populados, como citado anteriormente. Procedendo com os tratamentos matemáticos descritos com maior detalhe nas referências (PECORARO, 1999; SILVA, 2004), pode-se definir, então, que a força de oscilador forçado, a partir da linha de dipolo elétrico é dado por (JUDD, 1962) :

$$F^{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m (n^2 + 2)^2}{3h} \frac{\nu}{9n} \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^N \psi' J' || U^{\lambda} || f^N \psi J \rangle|^2 \quad \text{Equação 13}$$

Onde Ω_{λ} são os chamados parâmetros fenomenológico de intensidade que contém os parâmetros de energia. Os U^{λ} são operadores tensoriais unitários e os elementos de matriz reduzidos $|\langle f^N \psi' J' || U^{\lambda} || f^N \psi J \rangle|^2$ foram calculados e tabelados por Carnal (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968) para íons terras-raras de principal interesse, e não dependem significativamente da matriz hospedeira. A frequência de radiação ν é dada por s^{-1} , h é a constante de Plank, m é a massa do elétron e n é o índice de refração da matriz hospedeira. A introdução do termo $(2J + 1)^{-1}$ surge devido à transição do estado inicial J para o estado final J' . O termo $\frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$ é o fator de correção de Lorentz, devido ao índice de refração do meio.

Embora as transições f-f sejam permitidas por dipolo magnético, as contribuições deste mecanismo são pequenas quando comparadas àquelas por dipolo elétrico forçado.

Os parâmetros de intensidade Ω_{λ} são obtidos a partir de dados experimentais e são necessários para calcular a força de oscilador. Para obter esses parâmetros iguala-se a força de oscilador calculada na Equação 13, com a força de oscilador experimental dada pela Equação 14:

$$F_{exp} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad \text{Equação 14}$$

onde $\alpha(\nu)$ é o coeficiente de absorção na frequência ν , N é o número de íon por cm^3 de amostra, m e e são a massa e a carga do elétron, respectivamente, c é a velocidade da luz e o fator $\int \alpha(\nu) d\nu$ é obtido pelo cálculo da área sob as bandas de absorção do íon (DE CAMARGO, 2003).

Para determinar o erro envolvido na determinação dos Ω_{λ} utiliza-se o método dos mínimos quadrados (rms_{erro}) descrito pela Equação 15 (YE et al., 1996):

$$rms_{erro} = \left(\frac{\sum_{J'} F_{exp}^{J-J'} - F_{de}^{J-J'}}{\sum_{J'} (F_{de}^{J-J'})^2} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 15}$$

A Equação 15 prioriza o ajuste das transições mais intensas (maiores forças de oscilador), para um ajuste relativo que emprega igual importância a todas as transições é aplicado a Equação 16 (AUZEL, 2004)

$$\sum_{J'} \left(1 - \frac{F_{de}^{J-J'}}{F_{exp}^{J-J'}} \right)^2 \quad \text{Equação 16}$$

O tempo de vida radiativo de um dado nível eletrônico pode ser determinado pela Equação 17:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{\sum_{S,L,J} A(J;J')} \quad \text{Equação 17}$$

Onde o termo do denominador corresponde à soma das probabilidades de transição para todos os níveis abaixo do nível emissor considerado.

Outras duas grandezas que podem ser obtidas são a eficiência quântica de emissão η (Equação 18), que depende da relação entre τ experimental, no qual estão envolvidos processos radiativos e não radiativos, e τ_0 , (ou τ_{rad}) calculado, que considera apenas processos radiativos, e a razão de ramificação β_J (Equação 19), ou seja, a relação de intensidades das transições eletrônicas que ocorrem a partir do mesmo nível emissor, em que $A(J,J')$ é a taxa de emissão espontânea do estado inicial com momento angular total J para um dado estado final com momento angular total J' (DE CAMARGO, 2003).

$$\eta_{cal} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad \text{Equação 18}$$

$$\beta_J(J,J') = \frac{A(J,J')}{\sum_{J'} A(J,J')} \quad \text{Equação 19}$$

Outros parâmetros espectroscópicos importantes na caracterização de materiais com aplicações ópticas são as seções de choque de absorção de estado fundamental σ_{AEF} e de emissão estimulada σ_{EE} . A primeira pode ser calculada facilmente a partir do espectro de absorção, medido em um espectrofotômetro convencional, de acordo com a Equação 20, em que α é o coeficiente de absorção em cm^{-1} e N é a concentração de íons dopantes absorvedores na amostra, em cm^{-3} (DE CAMARGO, 2003).

$$\sigma_{AEF} = \frac{\alpha}{N} \quad \text{Equação 20}$$

Conhecendo-se $A(J,J')$, a seção de choque de emissão de uma dada transição eletrônica pode ser calculada de acordo com a Equação 21, em que λ_p é o comprimento de onda de pico e $\Delta\lambda_{ef}$ é a razão entre a área da banda e sua intensidade de pico, c é a velocidade da luz, e n o índice de refração da amostra (DE CAMARGO, 2003).

$$\sigma_E = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{ef}} A(J,J') \quad \text{Equação 21}$$

A teoria de Judd-Ofelt tem sido utilizada com bastante êxito uma vez que as forças de oscilador das transições 4f-4f calculadas reproduzem as experimentais. Frequentemente os cálculos são realizados utilizando-se os espectros de absorção de amostras com um nível de dopagem suficiente para minimizar erros na determinação das áreas a serem utilizadas na Equação 14, mas como a teoria não considera a ocorrência de processos não radiativos (ex: relaxações multifônons e transferências de energia entre os íons), os tempos de vida radiativos calculado pela Equação 17, devem ser comparados com aqueles medidos para amostras com baixas concentrações de dopantes, nas quais os decaimentos sejam principalmente radiativos.

Quanto ao significado dos parâmetros Ω_λ , não há um consenso (UHLMANN et al., 1994),(REISFELD, R.E; JORGENSEN, 1984). Alguns autores afirmam que esses parâmetros estão relacionados com a interação entre campo ligante e os níveis eletrônicos, outros afirmam que os mesmos são característicos de cada sistema não podendo ser comparados nem considerados com o mesmo significado. No entanto, parece haver um consenso no que diz respeito a atribuir variações nos valores dos parâmetros a mudanças no ambiente químico ao redor do íon terra rara (REISFELD, R.E; JORGENSEN, 1984). O parâmetro Ω_2 é frequentemente associado à covalência do meio, de forma que quanto maior o seu valor, maior o caráter de covalência das ligações químicas, e o parâmetro Ω_6 é normalmente associado à rigidez da matriz.

2.5 Conversão Ascendente de Energia ou *Upconversion*

Há diferentes processos para a obtenção da luz visível. Entre eles podemos destacar: a excitação direta com fontes de bombeio no azul e no ultravioleta, a utilização de semicondutores, a geração de segundo harmônico e a conversão ascendente de energia (*upconversion*, em inglês).

O processo de *upconversion* provem da conversão de radiação incidente com comprimentos de onda maiores, em emissão de luz com comprimentos de onda menores, ou seja, a energia do fóton de excitação é menor que a energia do fóton emitido. Esse mecanismo apresenta grande potencial de estudo, tendo em vista que com esse mecanismo é possível obter luz visível a partir de luz infravermelha ou obter luz ultravioleta a partir de luz visível, utilizando para isso lasers de diodo comercialmente disponíveis e de baixo custo (DE CAMARGO, 2003) (GÜDEL; POLLNAU, 2000)(BÖRJESSON et al., 2016).

De acordo com Auzel, que realizou diversos estudos sobre *upconversion* com materiais contendo íons d e f, o mecanismo de conversão ascendente de energia pode envolver apenas um íon ou ocorrer entre dois ou mais íons. De modo que os dois principais mecanismos que geram esse processo são absorções de estado excitado e transferência de energia entre íons (AUZEL, 2004).

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese dos vidros

Os vidros tungstênio fosfato dopados com diferentes íons terras-raras (Neodímio, Tértio e Érbio e Itértio) foram preparados pelo método clássico de fusão e resfriamento. Todas as amostras foram preparadas pela homogeneização dos precursores e fundidas em cadinho de platina. O cadinho de platina foi escolhido devido a sua baixa reatividade química em altas temperaturas.

A amostra vítrea com composição $90\text{NaPO}_3\text{-}10\text{WO}_3$, foi utilizada como base para a dopagem com os íons Nd^{3+} e Tb^{3+} e co-dopagem com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ devido a sua boa estabilidade térmica e qualidade óptica observada em trabalhos anteriores realizados no grupo (DOUSTI; POIRIER; DE CAMARGO, 2015).

No sistema $90\text{NaPO}_3\text{-}10\text{WO}_3 + x\%\text{Nd}_2\text{O}_3$ ($x = 0,25; 0,5; 1; 3$ e 5% em peso em excesso) as amostras foram fundidas à temperatura de 1100°C por 5 minutos, e posteriormente vertidas sobre placas de aço inox à temperatura ambiente.

Para os vidros dopados com Tértio seguindo a composição $90\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3 + y\%\text{TbF}_3$ ($y = 0,1; 0,5; 1; 3$ e 5 em peso em excesso), os precursores foram fundidos à 1050°C por 30 minutos e em seguida vertidos sobre placas de aço inox à temperatura de 300°C e resfriamento a temperatura ambiente. Após o resfriamento, as amostras foram levadas ao forno à 400°C por 30 minutos e resfriadas a temperatura ambiente para tratamento térmico. Esse tratamento térmico foi então repetido, na mesma temperatura, por mais 15 minutos seguido de resfriamento a temperatura ambiente. Esse procedimento foi adotado, para diminuir as tensões da rede e evitar as fissuras nas amostras (como ocorrido com as amostras dopadas com Nd^{3+}), seguindo as referências na literatura embasadas em medidas de DSC para vidros tungstênio fosfato (DOUSTI; POIRIER; DE CAMARGO 2015).

As amostras dopadas com Érbio e Itértio seguindo a composição $(90\text{-}z\text{-}k)\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3 + z\%\text{Er}_2\text{O}_3 + k\%\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($z = 0,25; 0,5; \text{e } 1 \text{ mol\%}; k = 0 \text{ e } 2 \text{ mol\%}$) foram preparadas através da fusão dos precursores à 1150°C por 30 minutos e o fundido foi vertido sobre placas de aço inox à temperatura de 300°C e resfriamento a temperatura ambiente. Após o resfriamento, para a realização do tratamento térmico, as amostras foram levadas ao forno à 300°C por 3 horas e resfriadas a temperatura ambiente. Esse procedimento também foi

adotado seguindo as referências na literatura embasadas em medidas de DSC para vidros tungstênio fosfato (DOUSTI; POIRIER; DE CAMARGO 2015).

A síntese das amostras foi realizada de maneira distinta pois as alterações no método de preparo visavam diminuir os efeitos das tensões mecânicas. Assim, para o grupo de amostras dopadas com Nd^{3+} não foi realizado tratamento térmico e as amostras ficaram quebradiças. Então, buscando solucionar esse problema, as amostras de Tb^{3+} foram submetidas ao processo de tratamento térmico. Esse procedimento foi alterado para as amostra co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ uma vez que a repetição do choque térmico não diminui o efeito das trincas mecânicas.

Os precursores utilizados na síntese das amostras estão resumidos na Tabela 3:

Tabela 3: Precursores utilizados na síntese das amostras

Composto	Nome	Procedência	Pureza (%)
NaPO_3	Metafosfato de sódio	Aldrich	99,9
WO_3	Óxido de Tungstênio	Aldrich	99,9
Nd_2O_3	Óxido de Neodímio	Aldrich	99,99
TbF_3	Fluoreto de Térbio	Aldrich	99,99
Er_2O_3	Óxido de Érbio	Aldrich	99,99
Yb_2O_3	Óxido de Itérbio	Aldrich	99,99

Em seguida, as amostras foram polidas opticamente para se obter faces paralelas úteis e com qualidade óptica suficiente para as medidas de absorção UV-VIS-NIR e luminescência. As fotografias das amostras dopadas com Nd^{3+} , Tb^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ são apresentadas nas Figura 12, Figura 13 e Figura 14, respectivamente:

Figura 12: Fotografia das amostras dopadas com Nd^{3+} .

Figura 13: Fotografia das amostras dopadas com Tb^{3+} .

Figura 14: Fotografia das amostras dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

3.2 Caracterização óptica e espectroscópica

As medidas de absorção UV-VIS-NIR foram realizadas no espectrofotômetro Perkin Elmer modelo Lambda 1050. As medidas de emissão e excitação foram realizadas no espectrofluorímetro Horiba Jobyn Yvon modelo Fluorolog FL1057, equipado com lâmpadas de xenônio CW e pulsada, a excitação na região do Infravermelho próximo foi feito com o laser de diodo da empresa Laser Tool. Os detectores PPD-850 e Hamamatsu foram empregados para as medidas de luminescência no visível e no infravermelho próximo, respectivamente. Os espectros de excitação foram corrigidos pelo perfil espectral da lâmpada de Xe. As curvas de decaimento de luminescência foram determinadas pelo espectrofluorímetro e os tempos de vida dos estados excitados foram determinados pelo

ajuste das curvas com funções de decaimento exponenciais.

Para as amostras $90\text{NaPO}_3\text{-}10\text{WO}_3 + x\%\text{Nd}_2\text{O}_3$ foram utilizados os comprimentos de onda de emissão e excitação 1060 nm e 575 nm, respectivamente. Para as amostras com composição $90\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3 + y\%\text{TbF}_3$ foram utilizados os comprimentos de onda de emissão e de excitação 545 nm e 376 nm, respectivamente. Para as amostras $(90\text{-}z\text{-}k)\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3 + z\%\text{Er}_2\text{O}_3 + k\% \text{Yb}_2\text{O}_3$ foi utilizado o comprimento de onda de excitação em 980 nm. Os tempos de vida foram ajustados por uma exponencial simples.

4. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Obter vidros de tungstênio fosfato dopados com os íons terras-raras Nd^{3+} e Tb^{3+} e co-dopados com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} com propriedades químicas e espectroscópicas otimizadas.
- Realizar a caracterização espectroscópica através de várias técnicas (absorção UV-VIS-NIR, emissão, excitação, medidas de tempo de vida de estado excitado) nas regiões espectrais do visível e do infravermelho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Amostras dopadas com Nd^{3+}

As amostras vítreas preparadas foram submetidas à análise por difração de raios X a fim de verificar o caráter vítreo ou cristalino para cada composição. Nenhuma das amostras apresentou os picos de difração característicos de material cristalino, mas sim bandas largas de difração, características de materiais amorfos.

As Figura 15 e a Figura 16 mostram os difratogramas de Raios X para as amostras de Nd^{3+} com 1% e 5% de dopante em excesso respectivamente. Como a variação na composição de todas as amostras (independentemente do íon dopante) é pequena, o caráter amorfo da matriz vítrea apresentada nesses difratogramas, aplica-se a todas as amostras.

Figura 15: DRX para amostra de vidro tungstênio fosfato dopadas com 1% em peso em excesso de Nd^{3+} .

Figura 16: DRX para amostra de vidro tungstênio fosfato dopadas com 5% em peso em excesso de Nd^{3+} .

Os espectros de absorção para as amostras dopadas com Nd^{3+} são apresentados na Figura 17 e a Figura 18 apresenta a dependência da área integrada da transição $^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ em função da concentração de Nd^{3+} nas amostras. Como se observa, a borda de absorção do vidro no UV está em torno de 350 nm e são observadas bandas de absorção características do íon Nd^{3+} tanto na região do visível quanto no infravermelho próximo. As bandas de absorção no visível são originadas a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ para os estados excitados em 880 nm, 800 nm, 747 nm, 685 nm, 630 nm, 583 nm, 525 nm, 462 nm e 432 nm ($^4\text{F}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{13/2}$, $^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{G}_{9/2} + ^2\text{K}_{15/2} + ^2\text{D}_{3/2}$, $^2\text{D}_{5/2} + ^2\text{P}_{1/2}$), respectivamente. Na região do infravermelho, as bandas de absorção centradas em 747 nm, 800 nm e 880 nm etc são relativas aos estados excitados $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{3/2}$. (BINNEMANS et al., 1998)(SK. NAYAB et al., 2017).

Figura 17: Espectro de absorção para as amostras de vidros tungstênio fosfato dopadas com Nd^{3+} .

Figura 18: Coeficiente de absorção para as amostras de vidros tungstênio fosfato dopadas com Nd^{3+} em função da concentração iônica

A dependência linear do coeficiente de absorção com a porcentagem de dopante nas

amostras indica que a incorporação do íon dopante foi eficiente até o limite de concentração testado. Como a variação em composição e estrutura é pequena, observa-se que os espectros de absorção são praticamente idênticos em relação à posição e forma das linhas espectrais. Note-se que as bandas com maiores intensidades de absorção correspondem aos comprimentos de onda em torno de 585 nm e 800 nm.

Os espectros de emissão e de excitação para as amostras dopadas com Nd^{3+} estão apresentados na Figura 19 e na Figura 20, respectivamente.

Figura 19: Espectro de emissão no infravermelho para as amostras de vidros tungstênio fosfato dopadas com Nd^{3+} . Os espectros estão normalizados em relação a banda em 1060 nm.

Figura 20: Espectro de excitação para as amostras de vidros tungstênio fosfato dopada com Nd^{3+} . Os espectros estão normalizados pela banda em 585 nm

Com excitação em 585 nm ressonante com o nível ($^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$), são observadas três bandas de emissão, em aproximadamente 1350 nm, 1060 nm e 900 nm referentes as transições eletrônicas $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, respectivamente.

A Figura 20 mostra o espectro de excitação para os vidros dopados com Nd^{3+} , monitorando-se a emissão em 1060 nm. O espectro está normalizado em relação a banda em 585 nm. O espectro mostra claramente a estrutura de absorção dos íons Nd^{3+} a partir do nível de energia fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ para os níveis de energia $^2\text{P}_{1/2}$, $^2\text{K}_{15/2} + ^4\text{G}_{11/2} + ^2\text{D}_{3/2} + ^2\text{G}_{9/2}$, $^2\text{K}_{3/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{9/2}$, $^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$, responsáveis pela excitação do nível $^4\text{F}_{3/2}$.

As curvas de decaimento da luminescência são apresentadas na Figura 21 e os valores de tempos de vida do estado emissor $^4\text{F}_{3/2}$ que foram obtidos através de ajuste exponencial das curvas, estão resumidos na Tabela 4:

Figura 21: Curvas de decaimento da emissão do Nd^{3+} : ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) a 1060 nm com excitação de 580 nm para as amostras dopadas com Nd^{3+} .

Tabela 4: Tempos de vida para as amostras dopadas com Nd^{3+}

Concentração das amostras dopadas com Nd^{3+}	Tempo de vida (ms)
0,25	0,16
0,50	0,14
1,0	0,11
3,0	0,06
5,0	0,07

Analisando-se os valores dos tempos de vida das amostras, observa-se que para amostras com concentrações elevadas de Nd_2O_3 , os tempos começam a diminuir indicando que processos não radiativos de transferência de energia entre os íons, se intensificam. A partir desses tempos de vida, determinamos a concentração de supressão (definida como aquela para a qual o tempo de vida cai pela metade) e concluímos que a dopagem máxima ideal é de até 2,3% em peso em excesso de Nd^{3+} . A partir deste ajuste (STOKOWSKI; SAROYAN; WEBER, 1981) (Figura 22), determinamos um valor de $\tau_0 = 168 \mu\text{s}$ (esse valor é o

valor máximo do tempo de vida, sem considerar perdas não radiativas). Os valores de eficiência quântica foram obtidos pela razão τ/τ_0 e estão representados no detalhe da Figura 22.

Figura 22: Ajuste da supressão da luminescência (decrécimo dos tempos de vida de estado excitado) em função da concentração de Nd^{3+} .

Analisando na literatura outros vidros dopados com Nd^{3+} , verificou-se que os vidros de composição $(100-\varepsilon)(0.8 \text{ TeO}_2 + 0.2 \text{ WO}_3) \varepsilon \text{ Nd}_2\text{O}_3$ ($\varepsilon=0,05; 0,5; 1; 2; 4$; % em peso) apresentam tempo de vida de estado excitado, para baixas concentrações de dopante, comparável aos vidros em estudo nesse trabalho, como podemos ver na Tabela 5 (COSTA et al., 2015).

Tabela 5- Comparação entre o tempo de vida das amostras estudadas nesse trabalho ($90\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3 + Y\%\text{Nd}_2\text{O}_3$) e amostra da literatura $(100-x)(0.8\text{TeO}_2 + 0.2\text{WO}_3)x\text{Nd}_2\text{O}_3$

Concentração das amostras ($90\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3 + x\%\text{Nd}_2\text{O}_3$)	Tempo de vida (ms)	Concentração das amostras $(100-\varepsilon)(0.8\text{TeO}_2 + 0.2\text{WO}_3) \varepsilon \text{ Nd}_2\text{O}_3$	Tempo de vida (ms)
0,25	0,16	0,05	0,155
0,50	0,14	0,50	0,148
1,0	0,11	1,0	0,116
3,0	0,06	2,0	0,062
5,0	0,07	4,0	0,026

A partir dos espectros de absorção e utilizando a Equação 14 foram calculadas as forças de osciladores experimentais, para todas as transições observadas (Tabela 6). Esses parâmetros foram igualados às forças de oscilador calculadas, obtidas à partir da Equação 13. Para cada banda do espectro de absorção tem-se uma igualdade, portanto, o sistema de equações é indeterminado, sendo composto por nove equações e apenas três incógnitas (Ω_λ , $\lambda = 2, 4, 6$). Através Equação 16 é obtido o conjunto de Ω_λ que minimiza a diferença entre as forças de osciladores teóricas e experimentais.

Os valores dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 são apresentados na Tabela 7. Os cálculos foram efetuados para duas amostras (3% e 5% Nd³⁺ em peso em excesso), tendo sido obtido valores muito parecidos, estando dentro da margem de erros intrínsecos da teoria, os resultados obtidos são representativos para as amostras dopadas com Nd³⁺.

Tabela 6- Força de oscilador experimental e calculada para as amostras de Nd³⁺

Transição de ⁴ I _{9/2} para	Comprimento de onda (nm)	f _{exp} (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	f _{calc} (10 ⁻⁶ s ⁻¹)
⁴ F _{3/2}	880	1.84	1.78
⁴ F _{5/2} + ² H _{9/2}	800	6.84	5.94
⁴ F _{7/2} + ⁴ S _{3/2}	747	6.55	6.24
⁴ F _{9/2}	685	0.46	0.49
² H _{11/2}	630	0.11	0.14
⁴ G _{5/2} + ² G _{7/2}	583	16.49	16.73
⁴ G _{7/2} + ⁴ G _{9/2} + ² K _{13/2}	525	5.73	4.63
⁴ G _{11/2} + ² G _{9/2} + ² K _{15/2} + ² D _{3/2}	462	1.46	1.02
² D _{5/2} + ² P _{1/2}	432	0.42	0.48

Tabela 7- Parâmetros de Judd-Ofelt

Parâmetro Judd-Ofelt	(x 10 ⁻²⁰ cm ²)
Ω_2	4.31
Ω_4	3.55
Ω_6	4.54

Embora não haja um consenso sobre os significados, é geralmente bem aceito, que Ω_2 está relacionado ao caráter covalente do sítio ocupado pelo íon terra-rara e Ω_6

relaciona-se a rigidez da matriz hospedeira (REISFELD, R.E; JORGENSEN, 1984) . Segundo Lai e colaboradores (LAI et al., 2010), essas explicações são coerentes com o fato de que Ω_2 para vidros fosfatos são maiores do que para vidros fluorofosfatos, por exemplo. Nos vidros fosfatos, os íons terras-rara ficam circundados por unidades de PO_4 através de ligações altamente covalentes com o oxigênio, enquanto que a adição de flúor em vidros fluorofosfatos, resulta em ligações menos covalentes (-O-F-), isto é, o caráter covalente é enfraquecido pela forte interação do flúor com o íon terra-rara. Em contrapartida, a adição de óxido de tungstênio aumenta o caráter covalente dos vidros fosfatos, devido a inserção de unidades WO_6 entre as unidades tetraédricas de PO_4 , com ligações cruzadas nas cadeias de fosfato. A Tabela 8 apresenta uma comparação dos vidros aqui estudados com outros vidros dopados com Nd^{3+} .

Tabela 8- Comparação dos parâmetros de Judd-Ofelt para os vidros em estudo com a literatura.

Composição da matriz hospedeira	Ω_2 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_4 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Ω_6 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$)	Referência
90 NaPO_3 -10 WO_3 + x% Nd_2O_3 (x = 0,25; 0,5; 1; 3 e 5% em peso em excesso)	4.31	3.55	4.54	Vidros em estudo nesse trabalho
75 NaPO_3 -24 BaF_2 -1 NdF_3	2.41	3.27	5.19	(VAN DEUN et al., 1999)
47 NaPO_3 -12 BaF_2 -40 WO_3 -1 NdF_3	7.28	4.55	6.18	(POULAIN, 2006)
75 NaPO_3 - 24.5 ZnO - 0.5 Nd_2O_3	3.76	3.27	5.23	(MORINAGA, 1993)

Binnemans e colaboradores (BINNEMANS et al., 1998) revelaram em seus estudos que há uma tendência de que $\Omega_4 < \Omega_2 < \Omega_6$ para vidros fosfatos, como verificado para as amostra aqui estudadas e também para as demais amostras encontradas na literatura.

5.2 Amostras dopadas com Tb^{3+}

A Figura 23 apresenta o espectro de absorção representativo para a amostra dopada com 1 % em peso em excesso de Tb^{3+} .

Figura 23- Espectro de absorção representativo para a amostras de vidro tungstênio fosfato dopadas com 1% em peso em excesso de Tb³⁺.

Como o íon Tb³⁺ apresenta baixas seções de choque de absorção (QUEIROZ et al., 2015), uma ajuste preciso do coeficiente de absorção linear não foi possível.

Os espectros de emissão (Figura 24) foram obtidos a partir de excitação em 372 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5D_4$). Os espectros de excitação são apresentados na Figura 25.

Figura 24: Espectro de emissão para o grupo de amostras de vidro tungstênio fosfato dopadas com Tb^{3+}

Figura 25- Espectro de Excitação para o grupo de amostras de vidro tungstênio fosfato dopadas com Tb^{3+}

Mediante excitação em 372 nm, as amostras apresentam uma banda de emissão de maior intensidade em 545 nm, que corresponde à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Além dessa transição, temos outra duas transições com intensidades relativas da mesma ordem de grandeza da transição do verde, $^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_5$ correspondente a 415 nm e a transição $^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_4$, que corresponde a 435 nm, essas últimas duas transições características no azul.

Para as amostras $90\text{NaPO}_3 - 10\text{WO}_3 + y\% \text{TbF}_3$ ($y = 1,0; 3,0$ e $5,0$) a banda de emissão de maior intensidade continua sendo aquela correspondente a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, em 545 nm. No entanto, observa-se que as emissões no azul (transições $^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_5$ em 415 nm e $^5D_3, ^5G_6 \rightarrow ^7F_4$ em 435 nm), tornam-se bem menos intensas. De maneira geral, as emissões no azul não são observadas com intensidades significantes em vidros fosfatos, devido às características de alta energia de fônons da matriz hospedeira responsável pela desativação do nível emissor por processos não radiativos. No entanto, há claramente um efeito de concentração de dopante, como observado nos espectros acima. Quando a concentração de TbF_3 é aumentada a intensidade da emissão do azul também diminui, devido ao processo não radiativo de transferência de energia entre os íons, conhecido como relaxação cruzada. O processo de relaxação cruzada, indicado por linhas pontilhadas no diagrama da Figura 6, é o mecanismo de transferência de energia dependente da concentração baseado na interação do íon Tb^{3+} nos estados excitados 5D_3 ou 5G_6 com outro íon no estado fundamental 7F_6 . Enquanto os íons excitados decaem de maneira não-radiativa para o nível intermediário 5D_4 , a energia resultante é utilizada para promover íons do estado 7F_0 para o 7F_6 . Dessa forma, as emissões radiativas no azul (partindo dos níveis 5D_3 e 5G_6) ficam menos prováveis e a emissão no verde, originada do nível 5D_4 é favorecida.

A Figura 25 mostra o espectro de excitação monitorando-se a emissão em 545 nm do Tb^{3+} . O espectro está normalizado em relação a banda em 372 nm. O espectro mostra a estrutura de absorção dos íons Tb^{3+} a partir do nível de energia fundamental 7F_6 para os níveis de energia $^5H_7, ^5G_3$ e $^5D_3, ^5D_4$ responsáveis pela emissão do nível 5D_4 em 545 nm. Observa-se também uma banda larga abaixo de 380 nm correspondente a uma transição por transferência de carga Tb-O.

As curvas de decaimento da luminescência no tempo para o estado emissor 5D_4 são apresentadas na Figura 26 e os tempos de vida obtidos por ajuste linear das curvas

logarítmicas estão sintetizados na Tabela 9:

Figura 26: Curvas de decaimento da emissão Tb^{3+} : ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$) a 545 nm com excitação de 375 nm para as amostras dopadas com Tb^{3+} .

Tabela 9: Tempo de vida para as amostras dopadas com Tb^{3+}

Concentração das amostras dopadas com Tb^{3+}	Tempo de vida (ms)
0,25	2,74
0,50	2,71
1,0	2,68
3,0	2,73
5,0	2,70

Analisando-se os valores dos tempos de vida das amostras para o estado emissor $^5\text{D}_4$, na região espectral do verde, verifica-se que os mesmos são praticamente constantes, em torno de 2,7 ms. Estes resultados indicam que o processo de supressão da luminescência em função do aumento da concentração de dopantes (e da transferência de energia não radiativa entre íons) é pouco significativo nestes vidros (para o estado emissor $^5\text{D}_4$).

Os valores de tempo de vida obtidos, estão muito próximo aos reportados na literatura para alguns sistemas óxidos. No sistema semelhante, tungstênio fosfato dopados

com íon Tb^{3+} e com nanopartículas de prata (DOUSTI et al., 2016), $(88-\beta)NaPO_3-10WO_3-1Sb_2O_3-1TbF_3-\beta AgNO_3$ com $\beta=0$, para a amostra sem nano partículas de prata, o tempo de vida medido foi de 2,57 ms. Sendo esse tempo de vida aproximadamente 4% menor que o tempo de vida estudado nesse trabalho.

No sistema óxido $60P_2O_5-15ZnO-5Al_2O_3-10BaO-10PbO-\phi Tb_2O_3$, onde $\phi=1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0$ (% em excesso de peso) os tempos de vida medidos são aproximadamente 10% maior do que os apresentados para as amostras aqui em estudo, como apresentado na Tabela 10 (KESAVULU et al., 2015) .

Tabela 10- Tempo de vida das amostras de vidro $90Na_2HPO_3-10WO_3+y\%TbF_3$ e $60P_2O_5-15ZnO-5Al_2O_3-10BaO-10PbO-\phi Tb_2O_3$

Concentração das amostras $90NaPO_3-10WO_3+y\%TbF_3$	Tempo de vida (ms)	Concentração das amostras $60P_2O_5-15ZnO-5Al_2O_3-10BaO-10PbO-\phi Tb_2O_3$	Tempo de vida (ms)
0,25	2,74	1,0	2,94
0,50	2,71	2,0	2,88
1,0	2,68	3,0	2,66
3,0	2,73	4,0	2,69
5,0	2,70	5,0	2,62

Enquanto que para os vidros no sistema $(60-\sigma)P_2O_5-20ZnO-20PbO-\sigma Tb_2O_3$ com $\sigma=1, 2, 3, 5$ os tempos de vida para baixas concentrações ($\sigma=1, 2$) são similares aos tempos de vida das amostras de tungstênio fosfato, para as demais concentrações os tempos de vida dessas amostras são aproximadamente 6% menores, indicando que os processos não-radiativos se intensificaram com o aumento da concentração dos íons dopantes. Esses tempos de vida são apresentados na Tabela 11 (REZA DOUSTI; AMJAD, 2015).

Tabela 11- Tempo de vida das amostras de vidro $90\text{NaPO}_3\text{-}10\text{WO}_3\text{+}\gamma\%\text{TbF}_3$ e $(60\text{-}\sigma\text{P}_2\text{O}_5)\text{-}20\text{ZnO-}20\text{PbO-}\sigma\text{Tb}_2\text{O}_3$

Concentração das amostras $90\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{-}10\text{WO}_3\text{+}\gamma\%\text{TbF}_3$	Tempo de vida (ms)	Concentração das amostras $(60\text{-}\sigma\text{P}_2\text{O}_5)\text{-}20\text{ZnO-}20\text{PbO-}\sigma\text{Tb}_2\text{O}_3$	Tempo de vida (ms)
0,25	2,74	1,0	2,70
0,50	2,71	2,0	2,70
1,0	2,68	3,0	2,54
3,0	2,73	4,0	-
5,0	2,70	5,0	2,54

5.3 Amostras co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Os espectros de absorção para as amostras co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ obtidas nas regiões do visível e do infravermelho próximo são apresentados na Figura 27.

Figura 27- Espectro de absorção para o grupo de as amostras de vidro tungstênio fosfato co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Para as amostras co-dopadas, as principais bandas de absorção observadas nas regiões entre 400 a 850 nm são originadas das transições eletrônicas dos íons Er^{3+} , a partir da excitação do nível fundamental $4\text{I}_{15/2}$ para os níveis excitados $4\text{F}_{7/2}$, $2\text{H}_{11/2}$, $4\text{S}_{3/2}$, $4\text{F}_{9/2}$, $4\text{I}_{9/2}$ em 485, 520, 545, 653, 804 respectivamente. A banda de absorção centrada em 980 nm é atribuída a absorção a partir do nível $2\text{F}_{5/2}$ do íon Yb^{3+} e do nível $4\text{I}_{11/2}$ do íon Er^{3+} .

Para a absorção do Yb^{3+} em 980 nm, a intensidade não se altera devido ao fato de as concentrações de Yb^{3+} terem sido mantidas constantes em 2% mol para todas as amostras.

A Figura 28 apresenta o espectro de emissão a partir da conversão ascendente de energia (*up-conversion*) no visível com excitação em 980 nm por um laser de diodo com 1100 mW de potência. Pode-se observar três bandas principais centradas em 522, 545 e 653 nm, atribuídas as transições radiativas do Er^{3+} a partir dos estados excitados $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$.

Figura 28- Espectro de emissão na região do visível para a amostra de vidro tungstênio fosfato co-dopada com Er^{3+} e Yb^{3+} com potência de excitação laser em 980 nm.

O espectro de emissão de *upconversion* da amostra com 1%mol de Er^{3+} e 2%mol de Yb^{3+} em função da potência de excitação do laser é apresentada na Figura 29. A dependência logarítmica da intensidade das bandas centradas em 522, 545, 658 nm, como função da potência de excitação é apresentado na Figura 30.

Figura 29- Espectros de emissão na região do visível para a amostra de vidro tungstênio fosfato dopado com 1Er/2Yb com diferentes potências de excitação laser em 980 nm.

Figura 30- Dependência logarítmica da intensidade das bandas centradas em 522, 545, 658 nm como função da dependência logarítmica da potência de excitação.

O gráfico da Figura 30 apresenta a dependência logarítmica da intensidade das bandas centradas em 522, 545, 658 nm como função da dependência logarítmica da potência de excitação para a mostra de 1Er/2Yb. É bem estabelecido que a intensidade de emissão de *upconversion* I_{upc} depende da intensidade de bombeio, P_{exc} , de acordo com a relação $I_{upc} \propto (P_{exc})^n$ onde n é o número de fótons infravermelhos envolvidos no mecanismo de excitação. O número n (necessariamente um número inteiro) é obtido através de um regressão linear do gráfico $\log(I_{upc})$ versus $\log(P_{exc})$ (LEDEMI et al., 2013).

A partir dos gráficos da Figura 30, e da regressão linear, para as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (522 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (545 nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (658 nm), é possível obter-se o número de fótons envolvidos no processo de *upconversion*. De modo que essas transições podem ser descritas pelo processo de dois fótons, coerente com resultados reportado na literatura (LEDEMI et al., 2013).

O processo de *upconversion* em sistemas Er^{3+}/Yb^{3+} é conhecidos na literatura (BARBOSA et al., 2006; GUANGTAO et al., 2012; LEDEMI et al., 2013; LU et al., 2010; MAAOUI et al., 2016; MAHESHVARAN et al., 2015) e pode ser entendido através do diagrama de níveis de energia apresentado na Figura 31.

Figura 31- Diagrama parcial de nível de energia dos íons Er³⁺ e Yb³⁺ e os mecanismos envolvidos na emissões de conversão ascendente de energia do sistema co-dopado, com excitação de 980 nm.

Fonte: Adaptada de (MAAOUI et al., 2016)

As emissões no verde e vermelho envolvem processos como absorção de estado excitado (AEE), transferência de energia (TE), relaxação cruzada (RC) e Energia de transferência reversa (*Energy Back Transfer*). Esses processos podem ser representados pelas equações a seguir:

A emissão no vermelho deve-se a relaxações multifônon. Quando o nível ${}^4I_{11/2}$ é excitado por transferência de energia (TE1) para Yb^{3+} , parte do nível ${}^4I_{11/2}$ relaxa não-radiativamente para o nível ${}^4I_{13/2}$. O íon Er^{3+} é então, excitado do estado ${}^4I_{13/2}$ para o estado ${}^4F_{9/2}$ por absorção de um segundo fóton (AEE1), ou por transferência de energia do íon Yb^{3+} ou por relaxação cruzada (RC). Assim a emissão no vermelho em torno de 668 nm corresponde a transição do estado ${}^4F_{9/2}$ para o estado fundamental ${}^4I_{15/2}$.

A emissão no verde ocorre quando o íon Er^{3+} é primeiramente excitado do estado fundamental por transferência de energia (TE1). Ao mesmo tempo o estado populado ${}^4I_{11/2}$ é excitado para o estado ${}^4F_{7/2}$ por absorção de um segundo fóton (AEE2) ou via transferência de energia para Yb^{3+} (TE4). A população de ${}^4F_{7/2}$ então, relaxa rapidamente e não-radiativamente para os níveis de mais baixa energia ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, separados por pequeno intervalo de energia. A transição radiativa entre ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ para o nível ${}^4F_{7/2}$ corresponde às emissões em torno de 525 e 545 nm.

A população do nível ${}^4F_{9/2}$ decai parcialmente, de forma não-radiativa, para o nível ${}^4I_{11/2}$ e é provido para ${}^4G_{11/2}$ via transferência de energia (TE3). Devido a presença dos íons Yb^{3+} a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ do íons Er^{3+} é mais provável devido ao aumento do processo EBT. O íon Er^{3+} no estado ${}^4G_{11/2}$ relaxa rapidamente por decaimento multifônons para os estados ${}^4F_{3,5,7/2}$ e para os estados ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$, a partir desse processo a emissão na região do verde por processo de *upconversion* (${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) surge. Os estados ${}^2H_{11/2}/{}^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} são populados por relaxação não-radiativa para o estado ${}^4F_{7/2}$. É proposto então que a população ${}^4F_{9/2}$ provenha do estado ${}^4F_{7/2}$ do íon Er^{3+} , que é excitado pelo processo de absorção de três-fótons. Além disso, devido ao grande intervalo de energia entre os estados

$^4F_{7/2}$ e $^4F_{9/2}$, a probabilidade de transição não-radiativa entre eles é pequena. Como resultado desse processo a intensidade de emissão no verde é muito mais intensa que a emissão no vermelho por *upconversion*.

Para altas concentrações de Yb^{3+} , a emissão na região do vermelho pode ser explicada considerando-se o mecanismo de população do nível $^4F_{9/2}$ através do canal de transferência (TE2), que depende da concentração de Yb^{3+} e ocorre depois da relaxação não-radiativa do nível $^4I_{11/2}$ para o nível $^4I_{13/2}$. Além disso, a energia de fônon apresenta um papel importante e que pode afetar a intensidade do processo de *upconversion*. Adicionalmente, os íons de Yb^{3+} excitados podem promover sucessivas transferências de energia para os íons excitados de Er^{3+} , e promovê-los para níveis mais altos de energia. Como resultado, um aumento da emissão no vermelho é observado. Além disso, com alta concentração de Yb^{3+} , cada íon Er^{3+} será cercado por mais de um íon Yb^{3+} , assim a EBT assistida por fônon torna-se proeminente levando a desexcitação dos níveis responsáveis pela emissão na região espectral do verde e favorecem a emissão intensa na região do vermelho em detrimento da emissão na região do verde. No entanto, sob certas condições, é estabelecida uma migração estável de energia entre níveis. Como resultado, a taxa de transferência de energia (TE) se torna eficiente e atinge um valor máximo, dependente das concentrações de Yb^{3+} / Er^{3+} . O mesmo fenômeno foi previamente observado, por exemplo, em vidros silicatos (FENG et al., 2006), e em vidros óxidos de chumbo (BOMFIM et al., 2008)

A Figura 32 apresenta o espectro de emissão no infravermelho próximo, para a região compreendida entre 1400 e 1700 nm, com excitação em 980 nm, por um laser de diodo com 100 mW de potência. A banda de emissão intensa, centrada em 1530 nm, corresponde a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Com a introdução do íon Yb^{3+} (Figura 34-b) observa-se uma tendência, uma vez que foi mantida condições experimentais semelhantes, do aumento na intensidade de emissão do Er^{3+} em 1500 nm, isto ocorre devido a transferência de energia a partir do íon Yb^{3+} para o íon Er^{3+} , que torna o processo mais eficiente. (X. P. JIANG, Z. M. YANG, T. LIU, 2009). A energia é transferida do nível $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) ao nível $^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) através da interação dipolo-dipolo. Então, o nível $^4I_{11/2}$ (Er^{3+}) é desexcitado de pôr relaxações multifônons para $^4I_{13/2}$ e depois para os níveis $^4I_{15/2}$.

Figura 32- Espectro de emissão na região do Infravermelho para as amostras (a) co-dopada com Er^{3+} e Yb^{3+} (b) amostra com $1\text{Er}^{3+}/2\text{Yb}^{3+}$ e $1\text{Er}^{3+}/0\text{Yb}^{3+}$ com potência de excitação laser em 980 nm.

As curvas de decaimento da luminescência são apresentadas na Figura 33 e os valores de tempos de vida do estado emissor $^4\text{I}_{15/2}$ obtidos através de ajuste exponencial das curvas estão resumidos na Tabela 12:

Figura 33- Decaimento de luminescência para as amostras co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Tabela 12- Tempo de vida para as amostras co-doadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Concentração das amostras dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	Tempo de vida (ms)
0,25Er/2Yb	3,19
0,50Er/2Yb	2,32
1,0Er/2Yb	2,05
1,0Er/0Yb	1,44

Analisando-se os valores dos tempos de vida das amostras, observa-se que para amostras com concentrações elevadas de dopantes Er^{3+} e Yb^{3+} , os tempos começam a diminuir indicando que processos de transferência de energia entre os íons se intensificam. Nota-se que o tempo de vida para as amostras que contém o íon Yb^{3+} é aproximadamente 30% maior do que aquela que contém apenas Er^{3+} , isso se deve a eficiente transferência de energia entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} , confirmado pelo aumento da intensidade de emissão como mostrado acima na Figura 34b. Estes resultados estão de acordo com outros sistemas óxidos estudados na literatura (FENG et al., 2006)(POKHREL et al., 2012)(MAAOUI et al., 2016).

6. CONCLUSÃO

Foram obtidas composições de vidros de tungstênio fosfato dopados com íons terras raras trivalentes: neodímio, térbio, e co-dopadas com íons érbio e itérbio. Essas foram submetidas ao tratamento térmico e polimento das superfícies e então as propriedades espectroscópicas foram investigadas. A formação vítrea (ausência de cristalização) foi verificada através da técnica de DRX para algumas amostras dopadas com Nd^{3+} .

Para o grupo das amostras dopadas com Nd^{3+} , observou-se um aumento linear do coeficiente de absorção com o aumento da concentração de dopante, indicando que a incorporação do íon à matriz vítrea se deu de maneira eficiente até a concentração estudada. Com excitação em 585 nm, comprimento de onda corresponde à banda de absorção mais intensa, obteve-se o espectro de emissão com pico de maior intensidade em 1060 nm, correspondente a transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, outras duas transições com intensidades relativas menores foram observadas. Com emissão fixada em 1060 nm foi obtido o espectro de excitação que indicou os níveis eletrônicos responsáveis pela excitação do nível $^4\text{F}_{3/2}$. Para esse estado emissor foi mensurado o tempo de vida, da ordem de milissegundos, que diminui para as amostras com maiores concentrações de íons dopantes, indicando que o processo de transferência de energia entre esses íons se intensificou. Além disso para essas amostras foram calculados os parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_4 < \Omega_2 < \Omega_6$ resultado condizente para vidros fosfatos.

Nas amostras vítreas dopadas com Tb^{3+} foram realizadas medidas de emissão. Com excitação fixada em 376 nm foi observado o pico de maior intensidade em 542 nm correspondente à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$. Porém para as amostras com baixa concentração de íons dopantes (0.1% e 0.5% em peso em excesso), outros dois picos de intensidades relativas comparáveis a emissão do verde foram observados, correspondentes às transições $^5\text{D}_3, ^5\text{G}_6 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em 415 nm e $^5\text{D}_2, ^5\text{G}_6 \rightarrow ^7\text{F}_4$ em 435 nm. Entretanto para as amostras com maiores concentrações de Tb^{3+} as emissões na região do azul tornaram-se bem menos intensas, indicando a influência da concentração, uma vez que as emissões no azul diminuem devido ao processo de relaxação cruzada, intrinsecamente relacionada à interação entre os íons e consequentemente a concentração dos mesmos. Com emissão fixada em 545 nm, foi obtido o espectro de excitação que revelou os níveis eletrônicos responsáveis pela excitação do nível emissor $^5\text{D}_4$. Para esse nível foram determinados os tempos de vida, em torno de 2,7 ms, que mantiveram-se praticamente constantes para as diferentes concentrações de íons nas amostras,

indicando, portanto, que o processo de supressão da luminescência com a concentração é pouco significativo, ou seja os processos de transferência de energia não radiativa entre os íons é pequena.

Para as amostra co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi medido o espectro de absorção que revelou que a banda com o maior pico de absorção está centrada em 980 nm, atribuída aos estados $^4\text{I}_{15/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$ do Er^{3+} e do Yb^{3+} respectivamente. Havendo um aumento gradativo da emissão conforme o aumento da concentração do íon Er^{3+} . Com excitação em 980 nm a partir de um laser de diodo, mediu-se o espectro de upconversion, que revelou picos intensos em 522 nm ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), 545 nm ($^4\text{S}_{2/3} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e 657 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Variando a potência do laser de excitação, foi possível determinar os números de fótons envolvidos no processo de *upconversion*, sendo que para essas amostras dois fótons participaram do processo. Ainda com excitação em 980 nm foi medido o espectro de emissão no infravermelho que revelou uma banda de emissão intensa em 1530 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Além disso, o tempo de vida para o estado emissor $^4\text{I}_{13/2}$ foi medido, e apresentou uma diminuição com o aumento da concentração de Er^{3+} indicando o aumento da transferência de energia não radiativa entre os íons.

REFERÊNCIAS

- ALVES, O. L. ; GIMENEZ, L. F. . M. A arte de fazer vidro. **Cadernos Temáticos- Química nova na escola**, v. Edição Esp, p. 9–20, 2001.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139–173, 2004.
- BAPTISTA, M. A. S. A. **ESTUDO DE REAÇÕES DE ÓXIDO-REDUÇÃO EM VIDROS**. [s.l.: s.n.].
- BARBOSA, A. J. et al. 1 . 5 μm Emission and infrared-to-visible frequency upconversion in Er + 3 / Yb + 3 -doped phosphoniobate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3636–3641, 2006.
- BINNEMANS, K. et al. Optical properties of Nd³⁺-doped fluorophosphate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275–277, p. 455–460, 1998.
- BOMFIM, F. A. et al. Effect of the ytterbium concentration on the upconversion luminescence of Yb³⁺/Er³⁺ co-doped PbO-GeO₂-Ga₂O₃ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4755–4759, 2008.
- BONAR, J. R. et al. Fluorescence lifetime measurements of aerosol doped erbium in phosphosilicate planar waveguides. **Optics Communications**, n. April, p. 27–32, 1998.
- BÖRJESSON, K. et al. Photon upconversion with directed emission. **Nature Communications**, v. 7, 2016.
- BRAUNSTEIN, R. No Title. **Physical Review Journals**, v. 99, 1982.
- CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺. **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4424–442, 1968.
- CHEN, Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 1, p. 1–6, 2011.
- COSTA, F. B. et al. Spectroscopic properties of Nd³⁺-doped tungsten-tellurite glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 88, p. 54–59, 2015.
- DE ARAUJO, C. C. et al. Structural studies of NaPO₃–WO₃ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. **J. Mater. Chem.**, v. 16, n. 32, p. 3277–3284, 2006.
- DE CAMARGO, A. S. S. Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺. **Instituto de Física de São Carlos**, v. Doutorado, p. 193, 2003.

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. **Applied Optics**, v. 2, n. 7, p. 675–686, 1963.

DOUSTI, M. R. et al. Luminescence quenching versus enhancement in WO₃-NaPO₃ glasses doped with trivalent rare earth ions and containing silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 60, p. 331–340, 2016.

DOUSTI, M. R.; POIRIER, G. Y.; DE CAMARGO, A. S. S. Structural and spectroscopic characteristics of Eu³⁺-doped tungsten phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 45, p. 185–190, 2015.

FENG, L. et al. Optical properties of Er³⁺-singly doped and Er³⁺/Yb³⁺-codoped novel oxyfluoride glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 21–22, p. 2090–2095, 2006.

G. BLASSE AND B. C. GRABMAIER. **Luminescent materials**. [s.l.: s.n.].

GUANGTAO, J. I. E. et al. Energy transfer and frequency upconversion in Er³⁺ + Yb³⁺ codoped oxy-fluoro-tungstosilicate glasses. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 5, p. 422–425, 2012.

GÜDEL, H. U.; POLLNAU, M. Near-infrared to visible photon upconversion processes in lanthanide doped chloride, bromide and iodide lattices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303–304, p. 307–315, 2000.

GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: Glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1–2, p. 158–164, 1996.

HTEIN, L.; FAN, W.; WATEKAR, P. R.; HAN, W. T. Amplification at 1400–1450 nm of the Large-Core Nd-Doped Fiber by White LED Pumping. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 25, p. 1081–1083, 2013.

HYNES, M. J.; JONSON, B. Lead, glass and the environment. **Chemical Society Reviews**, v. 26, p. 133, 1997.

IGA, K. **Fundamentals of Laser Optics**. New York,: Plenum Press, 1994.

IVANOVA, T. Y.; MAN, A. A. Ō.; POVOLOTSKIY, A. V. Cross-relaxation processes and structural modifications in Ga – Ge – S: Er³⁺ + chalcogenide glasses. **JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE**, v. 351, p. 1403–1409, 2005.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.

KESAVULU, C. R. et al. Concentration effect on the spectroscopic behavior of Tb³⁺ ions

in zinc phosphate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 165, p. 77–84, 2015.

LAI, B. et al. Optical transition and upconversion luminescence in Er³⁺-doped and Er³⁺-Yb³⁺-co-doped fluorophosphate glasses. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 1154–1160, 2010.

LEDEMI, Y. et al. Infrared to Visible Up-Conversion Emission in Er³⁺ /Yb³⁺ CoDoped Fluoro – Phosphate Glass – Ceramics. **The American Ceramic Society**, v. 832, n. 31999, p. 825–832, 2013.

LU, W. et al. Dependence of upconversion emission intensity on Yb³⁺ concentration in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped flake shaped Y₂(MoO₄)₃ phosphors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, p. 1–8, 2010.

MAAOUI, A. et al. Upconversion and near infrared emission properties of a novel Er³⁺ / Yb³⁺ codoped fluoro-tellurite glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 115–123, 2016.

MAHESHWARAN, K. et al. Investigations on luminescence behavior of Er³⁺ / Yb³⁺ co-doped boro-tellurite glasses. **JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE**, v. 1079, p. 130–138, 2015.

MARTÍN, L. L.; MARTÍN, I. R.; HARO-GONZÁLEZ, P. Transfer and backtransfer processes in Yb³⁺Er³⁺-codoped Strontium Barium Niobate glass-ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 12, p. 2446–2450, 2011.

MEARS, R. J. Low-noise erbium- doped fiber amplifier operating at 1,54 μ m. **Electronics Letters**, v. 23, n. 19, p. 1026–1028, 1987.

MORINAGA, Y. N. H. T. K. Correlation between Radiative Transition Probabilities of Nd³⁺ and Composition in Silicate, Borate, and Phosphate Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 3081–3086, 1993.

N. G, CONNELLY; T., DAMHUS; R. M., H. A. T. H. **NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY IUPAC Recommendations 2005 IUPAC Periodic Table of the Elements** Fm No. [s.l: s.n.].

NANDI, P.; SRINIVASAN, A.; JOSE, G. Structural dependent thermal and optical properties of rare earth doped glass with mixed glass formers. **Optical Materials**, v. 31, n. 4, p. 653–659, 2009.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical**

Physics, v. 37, n. 1962, p. 511–520, 1962.

PECORARO, É. **Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio Dopados com Nd³⁺ e de Vidros a base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺**. [s.l: s.n.].

PETIT, L. et al. Effect of the introduction of Na²B⁴O⁷ on erbium luminescence in tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 298, n. 1, p. 76–88, 2002.

POKHREL, M. et al. Optical characterization of Er³⁺ and Yb³⁺ co-doped barium fluorotellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 8, p. 1910–1916, 2012.

POULAIN, M. J. S. B. C. B. D. A. G. P. Y. M. M. Optical properties and energy transfer processes in (Tm³⁺, Nd³⁺) doped tungstate fluorophosphate glass. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 11, p. 113525, 2006.

QUEIROZ, T. B. DE. **Caracterização estrutural e espectroscópica de vidros fluorofosfatos dopados e co-dopados com Er³⁺ e Yb³⁺**. [s.l: s.n.].

QUEIROZ, T. B. DE et al. New fluorophosphate glasses co-doped with Eu³⁺ and Tb³⁺ as candidates for generating tunable visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 315–321, 2015.

R. P. R. D. NARDI, C. E. BRAZ, A. S. S. DE CAMARGO, J. L. S. RIBEIRO, L. A. ROCHA, F. C. CASSANJES, G. P. Effect of lead fluoride incorporation on the structure and luminescence properties of tungsten sodium phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 49, p. 249–254, 2015.

RACAH, G. Theory of Complex Spectra. III. **Physical Review**, v. 63, n. 9, p. 367–382, 1943.

REISFELD, R.E; JORGENSEN, C. K. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth**. North Holland, Amsterdam: K. A. Gscheidner and L. Eyring, 1984.

REZA DOUSTI, M.; AMJAD, R. J. Spectroscopic properties of Tb³⁺-doped lead zinc phosphate glass for green solid state laser. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 420, p. 21–25, 2015.

SILVA, S. L. DA. **CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE VIDROS ALUMINOSSILICATOS E FLUORFOSFATOS DOPADOS COM TÉRBIO (Tb³⁺)**. [s.l: s.n.].

SK. NAYAB, R. et al. Optical spectroscopy, 1.06 μm emission properties of Nd³⁺-doped phosphate based glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular**

Spectroscopy, v. 180, p. 193–197, 2017.

SNITZER, E. No Title. **Physical Review Journals**, v. 7, p. 444, 1961.

STOKOWSKI; SAROYAN; WEBER, 1981. Nd: doped laser glass spectroscopic and physical properties. **Lawrence Livermore National Laboratory**, 1981.

T. S., SANTOS M. C., BATISTA S.A, POZZA L.S., R. Análise da eficiência energética, ambiental e econômica entre lâmpadas de LED e convencionais. **Eng Sanit Ambient**, v. 20, n. 4, p. 595–602, 2015.

UHLMANN, E. V et al. Spectroscopic properties of rare-earth-doped calcium-aluminate-based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 178, p. 15–22, 1994.

VAN DEUN, R. et al. Judd-Ofelt intensity parameters of trivalent lanthanide ions in a NaPO₃-BaF₂based fluorophosphate glass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 283, n. 1–2, p. 59–65, 1999.

WANG, S. et al. Advances on tungsten oxide based photochromic materials: Strategies to improve their photochromic properties. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 2, p. 191–212, 2018.

X. P. JIANG, Z. M. YANG, T. LIU, AND S. H. X. Energy transfer between Yb³⁺ and Er³⁺ in barium gallogermanate glass. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 10, 2009.

YE, C. C. et al. Spectral properties of Er³⁺-doped gallium lanthanum sulphide glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 208, p. 56–63, 1996.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 1, p. 3841–3851, 1932.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter : Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, n. April, p. 490–495, 2017.

ZÍLIO, S. C. **Óptica Moderna**. [s.l: s.n.].